

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 62277443
PUBLICATION DATE : 02-12-87

APPLICATION DATE : 26-05-86
APPLICATION NUMBER : 61119043

APPLICANT : BRIDGESTONE CORP;

INVENTOR : MATSUKA AKIHIKO;

INT.CL. : C08L 7/00 C08K 3/04 C08L 9/00

TITLE : IMPROVED RUBBER COMPOSITION

ABSTRACT : PURPOSE: A composition suitable as tires or hoses, having both high reinforcing properties and high wear resistance and improved heat build-up, obtained by blending rubber such as natural rubber, etc., with specific carbon black.

CONSTITUTION: (A)100pts.wt. one or more kinds of rubber selected from natural rubber and diene synthetic rubber are blended with (B) 40~120pts.wt. carbon black which has 130~160m²/g specific surface area of nitrogen adsorption (N₂ SA), 110~150ml/100g oil absorption amount of dibutyl phthalate (DBP), ≥121 specific tinting power (TINT), 0.7~1.0 ratio of $\Delta D50/Dst$ of half-value width ($\Delta D50$) of aggregate diameter distribution and most frequency value (Dst) of aggregate diameter distribution, 1.20~1.45 ratio of Dw/Dn of weight-average particle diameter (Dw) by electron microscope and arithmetical means particle diameter (Dn) and ≤6.5nm standard deviation of Dn.

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-277443

⑬ Int.Cl.⁴

C 08 L 7/00
C 08 K 3/04
C 08 L 9/00

識別記号

KCT
CAM

庁内整理番号

6770-4J

⑭ 公開 昭和62年(1987)12月2日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 改良ゴム組成物

⑯ 特 願 昭61-119043

⑰ 出 願 昭61(1986)5月26日

⑱ 発 明 者 島 中 峻 東大和市奈良橋4-669-1
⑲ 発 明 者 松 家 秋 彦 東村山市萩山町3-8-10
⑳ 出 願 人 株式会社ブリヂストン 東京都中央区京橋1丁目10番1号
㉑ 代 理 人 弁理士 杉村 暁秀 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 改良ゴム組成物

2. 特許請求の範囲

1. 天然ゴム及びジエン系合成ゴムより成る群

の中から選ばれた少なくとも1種のゴム100重量部に、カーボンブラックとして

(イ) 窒素吸着比表面積(N_2SA)が $130 \sim 160 m^2/g$ の範囲内であり、

(ロ) ジブチルフタレート吸油量(DBP)が $110 \sim 150 ml/100g$ の範囲内であり、

(ハ) 比着色力(TINT)が121以上であり、

(ニ) 凝集体径分布の半価幅($\Delta D50$)と凝集体径分布の最頻値(Dst)との比 $\Delta D50/Dst$ が $0.7 \sim 1.0$ の範囲内であり、

(ホ) 電子顕微鏡による重量平均粒子径(D_w)と算術平均粒子径(D_n)との比 D_w/D_n が $1.20 \sim 1.45$ の範囲内であり、かつ

(ヘ) 前記 D_n の標準偏差が $6.5nm$ 以下であるカーボンブラック40~120重量部を配合して成る改良ゴム組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、改良ゴム組成物、特にタイヤ、ホース、コンベヤベルト等に使用される高補強性及び特に高耐摩耗性を要求される改良ゴム組成物に関するものである。

(従来の技術)

従来、トラック・バス用タイヤのトレッド等のようにかなり高い耐摩耗性が要求される場合、ゴム配合には、ISAF等の高補強性のカーボンブラックが使用されて来たが、近年市場の経済性要求が高まるに連れて、耐摩耗性のいっそうの向上が商品価値決定の重要なポイントとして要求されるに至った。

このような耐摩耗性の向上に対し、カーボンブラック配合量の増加、プロセスオイル等の軟化剤の量の減少のような配合量の変更、又はISAFカーボンブラックに代る更に補強性にすぐれるSAF級のカーボンブラックの使用等が行われている。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、カーボンブラック配合量の増加による耐摩耗性向上効果は、よく知られるように既に限界に近く、配合量がこの限界を超えると耐摩耗性向上効果が減少する反面ゴム配合物の発熱性が顕著に悪くなる(発熱量が大きくなる)などの困難な問題が存する。

また、プロセスオイル等の軟化剤の量を減少する場合、耐摩耗性は向上するが、練りゴムのまとまりが悪くなるとか、ゴムの粘度が高くなるなどの現象が起こり、作業性の著しい低下を生じてしまう。

一方、SAP カーボンブラックのように高い比表面積を有するカーボンブラックを使用する場合、耐摩耗性の向上が大いに期待されるが、粒子径の減少と共に配合ゴム中でのカーボンブラックの分散性が著しく低下するので、期待する程の耐摩耗性向上効果が得られにくく、更に発熱性も悪くなると言った問題がある。この問題を解決するために、ゴム練り時間を延長するなど多くの検討が試

みられているが、いずれもじゅうぶんな効果を上げることができないか、著しい生産性低下を起こしている。

本発明は、耐摩耗性向上に伴う前記問題点、すなわち、発熱性の悪化及び分散性低下の問題点、特にSAP カーボンブラックを用いる場合の発熱性の悪化及び分散性低下の問題点を解決し、高耐摩耗性を有するゴム組成物を得ようとするものである。

(問題点を解決するための手段)

カーボンブラックの基本特性としては、従来から一般に表面積(粒子径)と粒子の集まり(凝集体)が考えられており、表面積が大きく(粒子径が小さく)なるにつれて補強性、耐摩耗性が向上し、また凝集体が大きくなる場合も、同様に耐摩耗性が向上することが知られている。しかし、このような基本特性による補強性、耐摩耗性の向上には、前記のように発熱性の悪化及び作業性の低下を伴うことも知られている。

本発明者らは、これらの従来の特性値だけでな

く、これらに更に凝集体の分布の仕方及び電子顕微鏡により測定した粒子径を組み合わせて比較検討した結果、これらの特性が特定範囲内にあるカーボンブラックを特定量配合することにより前記問題点を解決しうることを確かめ、この発明を達成するに至った。

この発明は、天然ゴム及びジエン系合成ゴムより成る群の中から選ばれた少なくとも1種のゴム100重量部に、カーボンブラックとして

- (イ) 窒素吸着比表面積(N_2SA)が130 ~ 160 m^2/g の範囲内であり、
- (ロ) ジブチルフタレート吸油量(DBP)が110 ~ 150 $ml/100g$ の範囲内であり、
- (ハ) 比着色力(TINT)が121 以上であり、
- (ニ) 凝集体径分布の半価幅($\Delta D50$)と凝集体径分布の最頻値(Dst)との比 $\Delta D50/Dst$ が0.7 ~ 1.0 の範囲内であり、
- (ホ) 電子顕微鏡による重量平均粒子径(Dw)と算術平均粒子径(Dn)との比 Dw/Dn が1.20 ~ 1.45 の範囲内であり、かつ

(ハ) 前記 Dn の標準偏差が6.5nm 以下であるカーボンブラック40~120 重量部を配合して成る改良ゴム組成物である。

本発明において各カーボンブラックの特性値は以下の方法により測定される。

窒素吸着比表面積(N_2SA): ASTM D3037-84 B法

ジブチルフタレート吸油量(DBP): JIS K6221-1982 A法

比着色力(TINT): JIS K6221-1982 A法

また、凝集体径分布の測定は遠心沈降法によるものであり、英国ジョイスレーベル社(Joyce-Loebel)製ディスク・セントリフュージを使用し、次に述べる方法により行った。まず、カーボンブラックを精秤し、エタノール20%水溶液に加え、カーボンブラック濃度を0.01重量%にした後、超音波で10分間程度分散させ、これを試料溶液とした。ディスク・セントリフュージの回転数を6000rpmに設定し、試料溶液(0.25 ml ~ 1.00 ml)を注射器でスピンドル液(2%グリセリン水溶液)30 ml に注入して一斉に遠心沈降を開始させ、光電沈降法により凝集体分布曲線を作成した。

半価幅 ($\Delta D50$)と最頻値 (Dst) は第一図に示すような凝集体分布曲線より求めた。尚、図中 f_1 、 f_2 は同じ長さである。

更に、電子顕微鏡による粒子径の測定は、以下の方法により行った。まず、カーボンブラック試料を超音波洗浄法によりクロロホルム中に分散した後、カーボン支持膜に固定する。分散条件としては、例えば、周波数28KHzで30分間超音波洗浄を行えばよい。この試料を電子顕微鏡で直接倍率20000倍、総合倍率80000～100000倍に撮影し、得られた電子顕微鏡写真からランダムに選んだ1000個のカーボンブラック粒子について直径を測定し、3nm区分のヒストグラムを作成する。このヒストグラムの1番目の直径を d_1 、頻度を n_1 とすると、算術平均粒子径 (D_n)と重量平均粒子径 (D_w)は、下記の式により算出される。

$$D_n = \sum n_i d_i / \sum n_i$$

$$D_w = \sum n_i d_i^3 / \sum n_i d_i^2$$

下記の式(1)で得られる計算粒径値 (D_c)は、ラバー・エイジ(Rubber Age)、1973年11月号でエヌ・エル・

スミス(N.L.Smith)により発表されたものであり、カーボンブラック特性値と電子顕微鏡法による粒径の測定値との回帰式から得られたものである。

$$D_c = 45.6 - 88.72(DBP/100) + 35.95(DBP/100)^2 + 3677/TINT \quad (1)$$

(作 用)

窒素吸着比表面積 (N_2SA)が130 m^2/g 未満の場合は、通常のSAF級カーボンブラックとしての耐摩耗性のレベルを維持できなくなり、また、 N_2SA が160 m^2/g より大きい場合は、発熱性の悪化があまりに大きくなる為、 N_2SA は130～160 m^2/g の範囲に限定される。

ジブチルフタレート給油量 (DBP) が110 $ml/100g$ 未満の場合は、じゅうぶんな耐摩耗性や、カーボンブラックの分散性が得られず、また逆に150 $ml/100g$ より大きい場合には作業性が低下するため、DBPは、110～150 $ml/100g$ の範囲に限定される。

比着色力 (TINT)が121より小さいと、通常のSAF級カーボンブラックとしての耐摩耗性のレベルを維持できなくなるので、TINTは121以上でなければ

ならない。

凝集体径分布の半価幅 ($\Delta D50$)と凝集体径分布の最頻値 (Dst)との比 $\Delta D50/Dst$ は、凝集体径分布のシャープさの程度を表すが、 $\Delta D50/Dst$ が0.7未満になると、発熱性の悪化が大きすぎるし、又逆に1.0より大きくなると、通常のSAF級カーボンブラックとしての耐摩耗性レベル以上にはなり得ないので、 $\Delta D50/Dst$ の範囲は0.7～1.0に限定される。

電子顕微鏡による重量平均粒子径 (D_w)と算術平均粒子径 (D_n)との比 D_w/D_n は、全体の粒子のうち、 D_n より大きい粒子の占める割合を表すが、これが1.20未満だと発熱性の低下が大きく、逆に1.45より大きいと耐摩耗性が低下する傾向にあるので、 D_w/D_n の範囲は1.20～1.45に限定される。更に、 D_n の標準偏差の値が6.5nm以下と言うような、シャープな分布を持つことは、耐摩耗性を上げる点から必要である。

今回検討した各種カーボンブラックの特性値を、前記の式(1)に代入して求めた計算粒径値 D_c は概ね

D_n と良く対応したが、 D_n と D_c との差 ($D_c - D_n$) が2より大きなカーボンブラックでは、発熱性の悪化が大きいことが分かった。

以上述べてきたように、本発明は、SAF級の特性を持つカーボンブラックにおいて、比較的粒径が大きく、発熱性の良好なもので、凝集体径の分布、及び、粒径の分布等を最適な範囲に設定したカーボンブラックを使用することにより、通常のSAF級カーボンブラックを使用する場合に比べて、優れた補強性、耐摩耗性、発熱性を有する配合組成物を得たことにある。

使用するゴム成分としては、天然ゴム、ジエン系合成ゴムの単独、又は併用系何れでも良い。

カーボンブラックの配合量がゴム100重量部に対して40重量部未満では、上記本発明のカーボンブラックであっても、じゅうぶんな補強性、耐摩耗性を得ることはできず、また、120重量部を超えると、発熱性の悪化が大きすぎるため、カーボンブラックの配合量としては、40～120重量部に限定される。

(実施例)

実施例1～6、比較例1～5

表1に比較検討に用いたカーボンブラックの特性値を示す。カーボンブラック番号A～Fの6種類が本発明に該当するカーボンブラックであり、カーボンブラック番号G～Jの4種類が比較例に用いたカーボンブラックである。

比較例のカーボンブラックはそれぞれ次の特性を持っている。Gのカーボンブラックは D_w/D_n が1.45より大きく、 D_n の標準偏差6.5nmより大きい。Hは $\Delta D50/D_{st}$ が1.0より大きい。Iは $\Delta D50/D_{st}$ が0.7より小さい。また、Jのカーボンブラックは配合量変更例に使用したISAF級のカーボンブラックである。

表2にゴム組成物の実施例6例、及び比較例5例を示す。

表 1

番 号	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
N_{2SA} (m ² /g)	132.6	157.8	139.2	146.3	155.6	133.4	145.5	141.1	143.8	118.1
DBP(ml/100g)	148.1	113.4	136.0	127.1	147.2	115.1	129.2	133.8	128.5	115.4
TINT	123	148	139	143	143	137	140	133	144	116
$\Delta D50/D_{st}$	0.987	0.799	0.853	0.923	0.814	0.955	0.876	1.103	0.637	0.642
D_n (nm)	19.5	14.3	16.6	16.1	14.8	16.2	15.9	17.1	15.1	19.2
D_w (nm)	27.7	19.6	22.8	19.8	21.4	23.2	20.0	22.7	18.4	28.6
D_w/D_n	1.42	1.37	1.31	1.24	1.29	1.43	1.53	1.43	1.22	1.49
D_n の標準偏差 (nm)	6.1	4.2	5.2	4.8	4.5	5.9	6.9	6.0	4.3	5.2
D_c (nm)	20.8	16.1	17.4	16.6	16.6	17.7	17.2	18.6	16.4	22.8
D_c-D_n (nm)	1.3	1.8	0.8	0.5	1.8	1.5	1.3	1.5	1.3	3.6

表 2

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
使用カーボンブラック	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	J
カーボンブラック配合重量部	50	50	50	50	50	50	50	50	50	58	50
プロセスオイル配合重量部	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	2
ゴム物理性能 ムーニー粘度(M)	67	68	66	66	68	65	66	66	70	74	76
耐摩耗指数	123	133	126	128	131	124	117	115	132	122	127
発熱性能指数	93	86	89	87	88	91	89	91	78	81	92
引張強さ (kgf/cm ²)	273	280	276	278	282	269	266	263	276	278	281

実施例及び比較例の基本的な配合内容は以下の通りであるが、表2に示す通り、比較検討に応じて、カーボンブラック、プロセス・オイルの配合量は変更した。

天然ゴム(RSS#1)	100.0	重量部
カーボンブラック	50.0	"
プロセス・オイル	10.0	"
ステアリン酸	3.0	"
亜鉛華	4.0	"
老化防止剤(IPPDP)	1.0	"
加硫促進剤(OBS)	0.5	"
硫黄	2.5	"

老化防止剤(IPPDP)は、N-フェニル-N'-イソプロピル-p-フェニレンジアミンである。加硫促進剤(OBS)は、N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアジル-スルフェニアミドである。

ムーニー粘度試験はJIS K 6300-1974 に準じて行った。この値が小さい方が作業性が良好である。

摩耗性試験は、ランボーン式摩耗試験機を用い、摩耗損失量を測定し、下式によって算出した。

$$\text{耐摩耗指数} = \frac{\text{IRB\#5試験片の容積損失量}}{\text{供試試験片の容積損失量}}$$

この値が大きい程耐摩耗性が大きい。

発熱性試験は、ブリティッシュ・スタンダード 903:Part A8:1963に準じて行った反発弾性試験の結果から、下式によって算出した。

$$\text{発熱性指数} = \frac{\text{供試試験片の反発弾性率}}{\text{IRB\#5 試験片の反発弾性率}}$$

発熱性指数が大きい程、発熱性が良いこと、すなわち発熱量が小さいことを示す。ゴム引張強さ試験は、JIS K 6301-1975 に準じて行った。

ゴム物理性試験用の各サンプル加硫条件は145℃、30分である。

(発明の効果)

実施例1～6に示したように、本発明に該当するカーボンブラックA～Fを使用したゴム組成物は、比較例1～3に示す、従来のカーボンブラックG～Iを使用したゴム組成物と比べ、発熱性及び加工性を損なうことなく、補強性及び耐摩耗性に優れたものとなっている。

また、実施例4及び比較例4～5に示したよう

に、本発明の効果は、従来の配合手法である、カーボンブラックの増量、又はプロセス・オイルの減量と比較しても、発熱性及び作業性を損なうことなく、良好な補強性及び耐摩耗性を得ている。

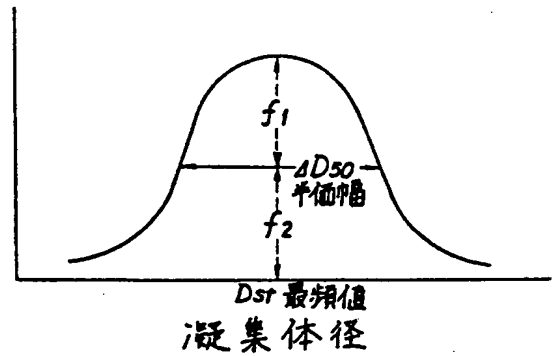
4. 図面の簡単な説明

第1図は、凝集体分布曲線より凝集体系分布の半価幅及び最頻値を求める方法を示すグラフである。

ΔD_{50} …凝集体系分布の半価幅

D_{st} …凝集体系分布の最頻値

頻度



特許出願人 株式会社ブリヂストン

代理人 弁理士 杉 村 曉

同 弁理士 杉 村 興

